

KASHIWAYA et al  
Fld: March 24, 2000  
Darryl Mexic  
202-293-7060  
1 of 1

Q55902

日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

jc511 U.S. PRO  
03/24/00  
03/24/00  
03/24/00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 3月26日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第083913号

出願人

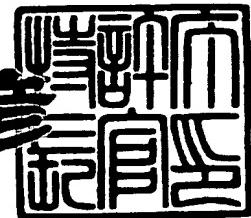
Applicant(s):

富士写真フィルム株式会社

1999年 9月24日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特平11-3065059

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 FF886573  
 【提出日】 平成11年 3月26日  
 【あて先】 特許庁長官 殿  
 【国際特許分類】 B41J 2/335  
 C23C 14/00  
 【発明の名称】 カーボン膜の成膜方法  
 【請求項の数】 1  
 【発明者】  
 【住所又は居所】 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号  
 富士写真  
 フイルム株式会社内  
 【氏名】 柏谷 誠  
 【発明者】  
 【住所又は居所】 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号  
 富士写真  
 フイルム株式会社内  
 【氏名】 中田 純司  
 【特許出願人】  
 【識別番号】 000005201  
 【氏名又は名称】 富士写真フィルム株式会社  
 【代理人】  
 【識別番号】 100080159  
 【郵便番号】 101  
 【住所又は居所】 東京都千代田区岩本町2丁目12番5号  
 早川トナ  
 カイビル3階  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 渡辺 望稔

【電話番号】 3864-4498

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006910

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800463

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カーボン膜の成膜方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】

気相成膜によってカーボン膜を成膜するに際し、成膜系内の0.5 μmパーティクル量を1000個立方フィート/m i n以下とした後に、成膜プロセスを開始することを特徴とするカーボン膜の成膜方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、スパッタリングやCVD(Chemical Vapor Deposition)等の気相成膜法を用いるカーボン膜の成膜方法の技術分野に属し、詳しくは、感熱記録を行うサーマルヘッドの保護膜としてのカーボン保護膜の形成に、特に好適に利用されるカーボン膜の成膜方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

超音波診断画像の記録に、フィルム等を支持体として感熱記録層を形成してなる感熱材料を用いた感熱記録が利用されている。

また、感熱記録は、湿式の現像処理が不要であり、取り扱いが簡単である等の利点を有することから、近年では、超音波診断のような小型の画像記録のみならず、CT診断、MRI診断、X線診断等の大型かつ高画質な画像が要求される用途において、医療診断のための画像記録への利用も検討されている。

【0003】

周知のように、感熱記録は、感熱材料を加熱して画像を記録する、発熱抵抗体と電極とを有する発熱素子が一方向（主走査方向）に配列されてなる発熱体（グレーズ）が形成されたサーマルヘッドを用い、グレーズを感熱材料に若干押圧した状態で、両者を前記主走査方向と直交する副走査方向に相対的に移動しつつ、MRIやCT等の画像データ供給源から供給された記録画像の画像データに応じて、グレーズの各画素の発熱素子にエネルギーを印加して発熱させることにより

、感熱材料の感熱記録層を加熱して発色させて画像記録を行う。

#### 【0004】

このサーマルヘッドのグレーズには、感熱材料を加熱する発熱体、あるいはさらに電極等を保護するため、その表面に保護膜が形成されている。従って、感熱記録時に感熱材料と接触するのは、この保護膜で、発熱体は、この保護膜を介して感熱材料を加熱し、これにより感熱記録が行われる。

保護膜の材料には、通常、耐摩耗性を有するセラミック等が用いられているが、保護膜の表面は、感熱記録時には加熱された状態で感熱材料と密接するため、記録を重ねるにしたがって摩耗し、劣化する。

#### 【0005】

この摩耗が進行すると、感熱画像に濃度ムラが生じたり、保護膜としての強度が保てなくなるため、発熱体等を保護する機能が損なわれ、最終的には、画像記録ができなくなる状態に陥る（ヘッド切れ）。

特に、前述の医療用途のように、高品質で、かつ高画質な多階調画像が要求される用途においては、高品質化および高画質化を計るために、ポリエステルフィルム等の高剛性の支持体を使用する感熱フィルムを用い、さらに、記録温度（印加エネルギー）や、感熱材料へのサーマルヘッドの押圧力を高く設定する方向にある。そのため、通常の感熱記録に比して、サーマルヘッドの保護膜にかかる力や熱が大きく、摩耗や腐食（腐食による摩耗）が進行し易くなっている。

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

このようなサーマルヘッドの保護膜の摩耗を防止し、耐久性を向上する方法として、保護膜の性能を向上する技術が数多く検討されており、中でも特に、耐摩耗性や耐蝕性に優れた保護膜として、炭素を主成分とする保護膜（以下、カーボン保護膜とする）が知られている。

例えば、特公昭61-53955号および特公平4-62866（前記出願の分割出願）の各公報には、サーマルヘッドの保護膜として、ピッカーズ硬度が $4500\text{ kg/mm}^2$ 以上のカーボン保護膜を形成することにより、優れた耐摩耗性と共に、保護膜を十分に薄くして優れた応答性も実現したサーマルヘッド、およびそ

の製造方法が開示されている。

また、特開平7-132628号公報には、下層のシリコン系化合物層と、その上層のダイヤモンドライクカーボン層との2層構造の保護膜を有することにより、保護膜の摩耗および破壊を大幅に低減し、高画質記録が長期に渡って可能なサーマルヘッドが開示されている。

#### 【0007】

カーボン保護膜（カーボン膜）は、ダイヤモンドに極めて近い特性を有するもので、非常に硬度が高く、また、化学的にも安定である。そのため、感熱材料との摺接に対する耐摩耗性や耐蝕性という点では優れた特性を発揮する。

しかしながら、カーボン保護膜は、優れた耐摩耗性を有するものの、硬いが故に脆い、すなわち韌性が低い。

そのため、カーボン保護膜にピンホールやクラック等があると、発熱素子の加熱によるヒートショックや熱的なストレス、カーボン保護膜とこれに接する層との熱膨張係数の違いによるストレス、感熱材料とサーマルヘッド（グレーズ）との間に混入する異物による機械的衝撃等によって、比較的容易に割れや剥離が生じてしまうという問題点がある。

保護膜に割れや剥離が生じると、ここから摩耗や腐食、さらには腐食による摩耗が進行して、サーマルヘッドの耐久性が低下してしまい、やはり、長期に渡って高い信頼性を発揮することはできない。

#### 【0008】

本発明の目的は、前記従来技術の問題点を解決することにあり、スパッタリングやCVD等の気相成膜法によって、炭素を主成分とするカーボン膜を成膜するに際し、ピンホールやクラックの極めて少ない、高品位なカーボン膜を得ることができることできるカーボン膜の成膜方法を提供することにある。

このような本発明は、例えば、炭素を主成分とするカーボン保護膜を有するサーマルヘッドの製造に利用することにより、ピンホールやクラックやクラックに起因するカーボン保護膜の割れや剥離を無くして、十分な耐久性を有し、長期に渡って高い信頼性を発揮し、これにより、長期に渡って高画質の感熱記録を安定して行うことができるサーマルヘッドを実現できる。

## 【0009】

## 【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するため、本発明は、気相成膜によってカーボン膜を成膜するに際し、成膜系内の $0.5 \mu\text{m}$ パーティクル量を1000個立方フィート/ $\text{m}^3$ 以下とした後に、成膜プロセスを開始することを特徴とするカーボン膜の成膜方法を提供する。

## 【0010】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明のカーボン膜の成膜方法について、添付の図面に示される好適実施例を基に詳細に説明する。

なお、以下の説明は、本発明をサーマルヘッドの保護膜形成に利用した例で行うが、本発明は、これに限定はされず、磁気ヘッド、プラスチック用などの金型、工具等の各種の製品や部材等の各種の用途におけるカーボン膜の形成に利用可能である。

## 【0011】

図1に、本発明のカーボン保護膜の成膜方法によってカーボン保護膜を成膜したサーマルヘッドの発熱素子の概略断面図を示す。

図示例のサーマルヘッド10は、例えば、最大B4サイズまでの画像記録が可能な、約300dpiの記録（画素）密度の感熱記録を行うもので、保護膜に特徴を有する以外は、感熱材料Aへの感熱記録を行う発熱素子が一方向（主走査方向 図1において紙面と垂直方向）に配列されて形成された公知の構成を有するものである。

## 【0012】

図1に示されるように、サーマルヘッド10（そのグレーズ）は、基板12の上（図示例において、サーマルヘッド10は、上から感熱材料Aに押圧されるので、図1中では下となる）に形成されるグレーズ層（蓄熱層）14と、その上に形成される発熱（抵抗）体16と、その上に形成される電極18と、その上に形成される、発熱体16や電極18からなる発熱素子等を保護するための保護膜とを有して構成される。

図示例のサーマルヘッド10の保護膜は、発熱体16および電極18を覆って形成される下層保護膜20と、下層保護膜20の上に形成される中間層保護膜22（以下、中間層22とする）と、中間層22の上に上層保護膜として形成される炭素を主成分とする保護膜、すなわちカーボン保護膜24とからなる3層構成を有する。

## 【0013】

図示例のサーマルヘッド10は、カーボン保護膜24の成膜に特徴を有する以外は、基本的に公知のサーマルヘッドと同様の構成を有するものであり、層構成や各層の材料は公知のものである。

具体的には、基板12としては耐熱ガラスやアルミナ、シリカ、マグネシアなどのセラミックス等の電気絶縁性材料が、グレーズ層14としては耐熱ガラスやポリイミド樹脂等の耐熱性樹脂等が、発熱体16としてはニクロム(Ni-Cr)、タンタル、窒化タンタル等の発熱抵抗体が、電極18としてはアルミニウム、銅等の導電性材料が、各種利用可能である。

これらは、真空蒸着、CVD(Chemical Vapor Deposition)、スパッタリング等のいわゆる薄膜形成技術およびフォトエッチング法を用いて形成される薄膜型発熱素子でも、スクリーン印刷などの印刷ならびに焼成によるいわゆる厚膜形成技術を用いて形成される厚膜型発熱素子でもよい。

## 【0014】

下層保護膜20は、絶縁性で、かつサーマルヘッドの保護膜となりうる耐熱性、耐蝕性および耐摩耗性を有する材料で形成されるものであり、好ましくは、各種のセラミックス材料が例示される。

具体的には、窒化珪素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )、炭化珪素(SiC)、酸化タンタル( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ )、酸化アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、サイアロン(SiAlON)、酸化珪素( $\text{SiO}_2$ )、窒化アルミニウム(AlN)、窒化ホウ素(BN)、酸化セレン(SeO)、窒化チタン(TiN)、炭化チタン(TiC)、炭窒化チタン(TiCN)、窒化クロム(CrN)、およびこれらの混合物等が例示される。中でも特に、成膜の容易性や製造コスト、機械的摩耗や化学的摩耗に対する耐摩耗性等の点で、窒化物、炭化物が好ましく、窒化珪素、炭化珪素、サイアロン等が好適に利用される。また、下層保護膜20には、物性調整のため

、金属等の微量の添加物が含まれてもよい。

#### 【0015】

下層保護膜20の形成方法には特に限定ではなく、前述の厚膜形成技術や薄膜形成技術等を用いて、スパッタリング、特にマグнетロンスパッタリングや、CVD、特にプラズマCVD等の、公知のセラミックス膜（層）の成膜方法で形成すればよいが、中でもCVDが好適に利用される。

周知のように、CVDは、反応室中に導入した気体原料に、熱や光等のエネルギーを加え、種々の化学反応を誘起させて、基板上に物質を堆積被覆して成膜する技術であるが、下層保護膜20をCVDで形成することにより、非常に緻密で、しかもクラック等の欠損部がない下層保護膜20を形成することができ、その結果、より耐久性に優れ、かつ画質的にも有利なサーマルヘッドを作成することができる。

#### 【0016】

図示例のサーマルヘッド10は、このような下層保護膜20の上に中間層22を形成し、その上にカーボン保護膜24を有する3層構成の保護膜を有する。

前述のように、下層保護膜20の上層にカーボン保護膜24を有することにより、長寿命なサーマルヘッドを得ることができるが、さらに、この中間層22を有することにより、下層保護膜20とカーボン保護膜24の密着性、衝撃吸収性等を向上し、より耐久性や長期信頼性に優れた、より長寿命のサーマルヘッドを実現できる。

#### 【0017】

中間層22としては、周期表4A族（4族=チタン族）の金属、同5A族（5族=バナジウム族）の金属、同6A族（6族=クロム族）の金属、Si（珪素）およびGe（ゲルマニウム）からなる群より選択される少なくとも1種を主成分とするのが、上層であるカーボン保護膜24および下層である下層保護膜20との密着性、ひいてはカーボン保護膜24の耐久性の点から好ましい。

具体的には、Si、Ge、Ti（チタン）、Ta（タンタル）、Mo（モリブデン）およびこれらの混合物等が好適に例示される。中でも特に、カーボンとの結合性等の点で、Si、Moが好ましく、最も好ましくはSiである。

## 【0018】

中間層22の形成方法には特に限定はなく、前述の厚膜形成技術や薄膜形成技術等を用いて、中間層22の形成材料に応じた公知の成膜方法で形成すればよいが、好ましい一例として、スパッタリングが例示され、また、プラズマCVDも利用可能である。

## 【0019】

図示例のサーマルヘッド10においては、この中間層22の上に、炭素を主成分とするカーボン保護膜24が形成される。

なお、本発明において、炭素を主成分とするとは、50atm%超の炭素を含有するカーボン膜で、好ましくは炭素および不可避的不純物からなるカーボン膜のことである。本発明のサーマルヘッドにおいて、カーボン保護膜24を形成する炭素以外の添加成分としては、水素、窒素、フッ素、Si、およびTi等が好適に例示される。添加成分が水素、窒素およびフッ素である場合には、カーボン保護膜24中のこれらの含有量が50atm%未満であるのが好ましく、添加成分がSiおよびTiである場合には、カーボン保護膜24中のこれらの含有量が20atm%以下であるのが好ましい。

## 【0020】

このようなカーボン保護膜24の成膜方法には特に限定はなく、目的とするカーボン保護膜24の組成に応じた、公知の気相成膜方法がすべて利用可能であるが、好ましい方法として、スパッタリング、特にマグнетロンスパッタリングや、CVD、特にプラズマCVDが好適に例示される。

## 【0021】

ここで、本発明のカーボン膜の成膜方法は、気相成膜法を用いて炭素を主成分とするカーボン膜（カーボン保護膜24）を成膜するものであるが、成膜系内の $0.5\text{ }\mu\text{m}$ パーティクル量を $1000$ 個立方フィート( $\text{ft}^3$ )/ $\text{min}$ (cubic feet per minute = cfm)以下、好ましくは、 $500$ 個 $\text{ft}^3$ / $\text{min}$ 以下とした後に、成膜プロセスを開始する。

成膜系内のダスト（ゴミ、チリ、ホコリ等）量を $0.5\text{ }\mu\text{m}$ パーティクル量で $1000$ 個 $\text{ft}^3$ / $\text{min}$ とした後に成膜プロセスを開始することにより、ピン

ホールやクラックの極めて少ない、高品位なカーボン膜を形成することができ、例えば、図示例のようなサーマルヘッドのカーボン保護膜の成膜に利用することにより、ピンホールやクラックに起因するカーボン保護膜の剥離や割れのない、長期にわたって高い信頼性を発揮するサーマルヘッドを得ることができる。

#### 【0022】

なお、本発明において、成膜系内の $0.5\text{ }\mu\text{m}$ パーティクル量の下限には特に限定はなく、少ないほど好ましいが、経済性や手間、実用性等を考えると、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ パーティクル量は $50\text{ 個 ft}^3/\text{min} \sim 100\text{ 個 ft}^3/\text{min}$ 程度を下限とするのが好ましい。

#### 【0023】

カーボン膜の成膜系内の $0.5\text{ }\mu\text{m}$ パーティクル量を $1000\text{ 個 ft}^3/\text{min}$ 以下とする方法には特に限定はないが、例えば、カーボン膜の成膜プロセスの開始に先立ち、成膜装置のチャンバ内部を発塵量が $3000\text{ 個 ft}^3/\text{min}$ 以下個 $\text{ft}^3/\text{min}$ 以下、特に $1000\text{ 個 ft}^3/\text{min}$ 以下、中でも特に $300\text{ 個 ft}^3/\text{min}$ 以下の布で清掃し、チャンバ壁面等に付着しているパーティクル等、成膜系内のダストを取り除く方法が例示される。さらに、この清掃後に、成膜系内をポンプ等で吸引し、成膜系内に浮遊しているダストを除去すると、より好ましい。

#### 【0024】

このようなパーティクルの除去作業は、カーボン膜の成膜に先立って行えばよく、カーボン膜の成膜直前に行ってもよいが、例えば、図示例のサーマルヘッド10の製造であれば、中間層22や下層保護膜20の成膜に先立って除去作業を行っても良い。

なお、中間層22や下層保護膜20の成膜に先立ってパーティクルの除去作業を行う場合には、中間層22およびカーボン保護膜24の成膜や、下層保護膜20～カーボン保護膜24の成膜は、真空を大気開放することなく連続的に行うのが好ましい。

#### 【0025】

カーボン保護膜24は、 $50^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 程度、特に、サーマルヘッド10の

使用温度に加熱しながら形成してもよい。これにより、カーボン保護膜24と中間層22ひいては下層保護膜20との密着性をさらに向上でき、ヒートショックや感熱記録中の異物混入による機械的衝撃による割れや剥離、ならびに高パワー記録によるカーボン膜の変質や消失に対する、より一層優れた耐久性を得ることができる。なお、加熱は、ヒータ等の加熱手段を用いる方法や、サーマルヘッド10に通電する方法で行えばよい。

#### 【0026】

カーボン保護膜24の硬度には特に限定ではなく、サーマルヘッドの保護膜として十分な硬度を有すればよいが、例えば、ビックアーズ硬度で $3000\text{kg}/\text{mm}^2 \sim 5000\text{kg}/\text{mm}^2$ 程度が好適に例示される。

また、この硬度は、カーボン保護膜24の厚さ方向に対して、一定でも異なるものであってもよく、厚さ方向に硬度が異なる場合には、硬度の変化は連続的でも段階的でもよい。

#### 【0027】

図示例のサーマルヘッド10において、各層の厚さには特に限定はないが、下層保護膜22の厚さは $0.2\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 、特に $2\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$ が好ましく、中間層24の厚さは $0.05\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 、特に $0.1\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ が好ましく、カーボン保護膜26の厚さは、 $0.5\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 、特に $1\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$ が好ましい。中間層24およびカーボン保護膜26の厚さを上記範囲内とすることにより、中間層24による下層への密着力および衝撃吸収力、カーボン保護膜26の有する耐久性等の機能を、安定して、バランス良く実現できる。

また、中間層を有さない2層構成の場合にも、特に限定はないが、耐摩耗性と熱伝導性（すなわち記録感度）とのバランスを好適に取ることができる等の点で、下層保護膜22の厚さは $0.5\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 、特に、 $2\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ が好ましく、カーボン保護膜24の厚さは、 $0.1\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 、特に、 $1\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$ が好ましい。

#### 【0028】

図2に、本発明の実施、ならびに図示例のサーマルヘッドの保護膜の形成に好適な成膜装置の一例の概念図を示す。

図示例の成膜装置50は、基本的に、真空チャンバ52と、ガス導入部54と、第1スパッタリング手段56と、第2スパッタリング手段58と、プラズマ発生手段60と、バイアス電源62と、基板ホルダ64とを有して構成される。

#### 【0029】

この成膜装置50は、系内すなわち真空チャンバ52内に2つのスパッタリングによる成膜手段とプラズマCVDによる成膜手段を有するものであり、異なる組成の複数層の成膜を連続的に行うことが可能である。

従って、成膜装置50を用いることにより、例えば、異なるターゲットを用いたスパッタリングによって、あるいはスパッタリングとプラズマCVDとによって、下層保護膜20、中間層22、カーボン保護膜24等の形成を、効率よく行うことができる。

#### 【0030】

真空チャンバ52は、SUS304等の非磁性材料で形成されるのが好ましく、内部（成膜系内）を排気して減圧とする真空排気手段66が配置される。真空チャンバ52内のプラズマやプラズマ発生用の電磁波によってアークが発生する箇所は、MCナイロン、テフロン（PTFE）等の絶縁部材で覆ってもよい。

#### 【0031】

ガス導入部54は、2つのガス導入管54aおよび54bを有する。一例として、ガス導入管54aは、プラズマを発生するためのガスを導入し、ガス導入管54bは、プラズマCVDの反応ガスを導入する。

#### 【0032】

なお、プラズマ発生用のガスとしては、例えば、アルゴン、ヘリウム、ネオン等の不活性ガスが用いられる。

カーボン保護膜24を成膜するための反応ガスとしては、メタン、エタン、プロパン、エチレン、アセチレン、ベンゼン等の炭化水素化合物のガスが例示され、中間層22を成膜するための反応ガスとしては、中間層22の形成材料を含む各種のガスが例示される。

さらに、下層保護膜20を成膜するための反応ガスとしては、下層保護膜20の形成材料を含む各種のガスが例示され、例えば、下層保護膜20として窒化珪

素膜を作製する際には、反応ガスとして、シラン、窒素および酸素の混合ガス等を用いればよい。

#### 【0033】

スパッタリングでは、カソードにスパッタリングするターゲット材を配置し、カソードを負電位にすると共に、ターゲット材の表面にプラズマを発生させることにより、ターゲット材（その原子）を弾き出して、対向した配置した基板の表面に付着させ、堆積することにより成膜する。

第1スパッタリング手段56および第2スパッタリング手段58は、共に、スパッタリングによって基板表面に成膜を行うものであり、第1スパッタリング手段56は、カソード68、ターゲット材70の配置部、シャッタ72および高周波（R F）電源74等を有して構成され、他方、第2スパッタリング手段58は、カソード76、ターゲット材70の配置部、シャッタ78および直流電源80等を有して構成される。

上記構成より明らかなように、第1スパッタリング手段56と第2スパッタリング手段58は、配置位置および電源が異なる以外は基本的に同じ構成を有するので、以下の説明は、異なる部分以外は、第1スパッタリング手段56を代表例として行う。

#### 【0034】

第2スパッタリング手段58において、ターゲット材70の表面にプラズマを発生する際には、直流電源80のマイナス側を直接カソード76に接続し、スパッタリングのための電圧を印加する。

両電源の出力や性能には特に限定はなく、目的とする成膜に必要にして必要にして十分な性能を有するものを選択すればよい。例えば、カーボン保護膜24の形成を行う装置であれば、最高出力10kWの負電位の直流電源を用い、変調器によって2kHz～100kHzでパルス状に変調できるように構成した直流電源を用いればよい。

#### 【0035】

図示例においては、無酸素銅やステンレス等からなるバッキングプレート82(84)をカソード68に固定し、その上にターゲット材70をIn系ハンダや

機械的な固定手段で固定する。

なお、下層保護膜20の形成に用いられるターゲット材70としては、前述の各種のセラミックス材料、SiN、SiAlN等が好適に例示される。また、中間層22の形成に用いられるターゲット材70としては、4A族、5A族、6A族の各金属や、GeやSiの単結晶等が好適に例示される。さらに、カーボン保護膜24を形成するために用いられるターゲット材70としては、焼結カーボン材、グラッシーカーボン材等が好適に例示される。

#### 【0036】

また、図示例の装置は、マグнетロンスパッタリングを行うものであり、カソード68の内部には、磁石68a(76a)が配置される。マグネットロンスパッタリングは、ターゲット材70表面に磁場を形成してプラズマを閉じ込めてスパッタリングを行うものであり、成膜速度が早い点で好ましい。

#### 【0037】

図示例の成膜装置50は、マイクロ波とECR磁場とによってプラズマを発生させる、マイクロ波ECR波放電を利用するプラズマCVDでカーボン保護膜24等の成膜を行うものであり、プラズマ発生手段60は、マイクロ波電源86、磁石88、マイクロ波導波管90、同軸変調器92、誘電体板94、放射状アンテナ96等を有して構成される。

マイクロ波電源86は、カーボン保護膜24等の成膜に必要にして十分な出力を有するものを適宜選択すればよい。また、ECR磁場発生用の磁石88としては、所望の磁場を形成できる永久磁石や電磁石を適宜用いればよい。真空チャンバ52内へのマイクロ波の導入は、マイクロ波導波管90、同軸変調器92、誘電体板94等を用いて行われる。

#### 【0038】

基板ホルダ64は、サーマルヘッド10(その本体)等の被成膜材(成膜基板)を固定するものである。

図示例の成膜装置50は、3つの成膜手段を有するものであり、基板ホルダ64は各成膜手段、すなわちスパッタリング手段56および58と、プラズマCVDを行うプラズマ発生手段60に基板となるグレーズを対向できるように、基板

ホルダ64を振動する回転部98に保持されている。

また、基板ホルダ64とターゲット材70や放射状アンテナ96との距離は、公知の方法で調整可能にされる。なお、基板とターゲット材70もしくは放射状アンテナ96との距離は、膜厚分布が均一になる距離を選択設定すればよい。

#### 【0039】

下層保護膜20や中間層22の表面は、密着性を上げるために、必要に応じてエッチングで粗面化される。さらに、プラズマCVDで硬質膜を得るために、基板に負のバイアス電圧を印加しながら成膜を行うのが好ましい。

そのため成膜装置50では、基板ホルダ64に高周波電圧を印加するバイアス電源62が接続される。また、プラズマCVDの際には、高周波の自己バイアス電圧を使用するのが好ましい。

#### 【0040】

以上、本発明のカーボン膜の成膜方法について詳細に説明したが、本発明は上述の例に限定はされず、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、各種の改良や変更等を行ってもよいのはもちろんである。

#### 【0041】

##### 【実施例】

以下、本発明の具体的実施例を挙げ、本発明をより詳細に説明する。

#### 【0042】

##### 【実施例】

公知のサーマルヘッドの製造方法と同様にして、基板12上に蓄熱層14を形成し、その上に発熱体16と電極18をスパッタリングで成膜して、フォトリソグラフィーおよびエッチングによってパターンを形成し、保護膜を有さない、基となるサーマルヘッドを作製した。

得られたサーマルヘッドに、下記に示されるようにして、厚さ7μmの窒化珪素膜を成膜して、下層保護膜20を作製した。

#### 【0043】

##### 〈下層保護膜20の作製〉

通常のスパッタリング装置によって、2kW～5kWのRFパワーによるマグ

ネトロンスパッタリングで成膜を行った。

ターゲット材は、SiN焼結材を用いた。

チャンバ内に導入するスパッタ用ガスは、キャリアガスとしてArを100 [sccm]、反応ガスとして、窒素ガスを20 [sccm]、酸素ガスを5 [sccm]を、それぞれ用い、トータルのガス圧（チャンバ内の圧力）は5 mTorrとした。

窒化珪素膜の膜厚は、あらかじめ成膜速度を求めておき、所定の膜厚となる成膜時間を算出して、成膜時間で制御した。

#### 【0044】

このようにして下層保護膜20を作製したサーマルヘッドに、以下のような、図2に示される成膜装置50を用いて、中間層22およびカーボン保護膜24を形成した。

#### 【0045】

##### <成膜装置50>

###### a. 真空チャンバ52

真空排気手段66として、排気速度が1500 L（リットル）／分のロータリーポンプ、同12000 L／分のメカニカルブースタポンプ、および同3000 L／秒のターボポンプを、各1台ずつ有する、SUS304製で容積が0.5m<sup>3</sup>の真空チャンバ52を用いた。ターボポンプの吸引部にオリフィスバルブを配置して、開口度を10%～100%まで調整できる。

#### 【0046】

###### b. ガス導入部54

最大流量50 [sccm]～500 [sccm]のマスフローコントローラと、直径6ミリのステンレス製パイプを用いて、プラズマ発生ガス用と反応ガス用の2つのガス導入管54aおよび54bを形成した。

#### 【0047】

###### c. 第1スパッタリング手段56および第2スパッタリング手段58

永久磁石68aおよび76aとしてSm-Co磁石を配置した、幅600mm×高さ200mmの矩形のカソード68および76を用いた。

バッキングプレート82および84として、矩形状に加工した無酸素銅を、力

ソード68および76にIn系ハンダで張り付けた。また、カソード68および76内部を水冷することにより、磁石68aおよび76a、カソード68および76、ならびにバッキングプレート82および84の裏面を冷却した。

なお、RF電源74としては、13.56MHzで最大出力10kWのRF電源を、直流電源80としては最大出力10kWの負電位の直流電源を、それぞれ用いた。また、直流電源80には、変調器を組み合わせ、2kHz～100kHzの範囲でパルス状に変調可能とした。

#### 【0048】

##### d. プラズマ発生手段60

発振周波数2.45GHz、最大出力1.5kWのマイクロ波電源86を用いた。マイクロ波は、マイクロ波導波管90で真空チャンバ52近傍まで導き、同軸変調器92で変換後、真空チャンバ52内の放射状アンテナ96に導入した。プラズマ発生部は、幅600mm×高さ200mmの矩形のものを用いた。

さらに、ECR用磁場は、磁石88としてSm-Co磁石を複数個、誘電体板94の形状に合わせて配置することで形成した。

#### 【0049】

##### e. 基板ホルダ64

回転部98の作用により、保持した基板（すなわち、サーマルヘッド10）を第1スパッタリング手段56および第2スパッタリング手段58に配置されたターゲット材70、ならびにプラズマ発生手段60の放射状アンテナ96に対向して保持する。以下に示す、スパッタリングによる中間層22およびカーボン保護膜24の成膜時には、基板とターゲット材70の距離は100mmとした。

さらに、エッチング用の高周波電圧が印加できるように、サーマルヘッドの保持部分を浮遊電位にした。さらには、基板ホルダ64表面にはヒータを設け、加熱しながら成膜を行えるようにした。

#### 【0050】

##### f. バイアス電源62

基板ホルダ64に、マッチングボックスを介して高周波電源を接続した。

高周波電源は、周波数13.56MHzで、最大出力は3kWである。また、

この高周波電源は、自己バイアス電圧をモニタすることにより、負の100V～500Vの範囲で高周波出力が調整可能に構成されている。

なお、このバイアス電源62は、エッティング手段を兼ねている。

#### 【0051】

##### <中間層22およびカーボン保護膜24の作製>

このような成膜装置50において、発熱素子（下層保護膜20）が第1スパッタリング手段56のターゲット材70の保持位置に対向するように、基板ホルダ64に前記基となるサーマルヘッドを固定した。なお、サーマルヘッドの中間層22の形成部分以外にはマスキングを施しておいた。

#### 【0052】

また、成膜プロセスの開始に先立ち、発塵量が300個 $\text{ft}^3/\text{min}$ の布を用いて、真空チャンバ52の内壁面を清掃し、付着しているパーティクル等を除去した。続いて、真空掃除器によって吸い取りを行い、真空チャンバ52内に浮遊しているパーティクル等を系外に排出した。

その後、真空チャンバ52内部の0.5 $\mu\text{m}$ パーティクル量をレーザパーティクルカウンタ（Met One社製 Model 237B）で測定したところ、500個 $\text{ft}^3/\text{min}$ であった。

#### 【0053】

真空排気手段66によって真空排気を行いながら、ガス導入部54によってアルゴンガスを導入し、ターボポンプに設置したオリフィスバルブによって、真空チャンバ52内の圧力が $5.0 \times 10^{-3}\text{Torr}$ になるように調整した。次いで、基板に高周波電圧を印加し、自己バイアス電圧-300Vで10分間、下層保護膜20（窒化珪素膜）のエッティングを行った。

#### 【0054】

エッティング終了後、ターゲット材70としてSi単結晶を第1スパッタリング手段56のバッキングプレート82に、また、焼結グラファイト材を第2スパッタリング手段58のバッキングプレート84に、それぞれ固定（In系ハンダで張り付け）した。

その後、真空チャンバ52内の圧力が $5 \times 10^{-6}\text{Torr}$ になるまで真空排気した

後、圧力が  $5 \times 10^{-3}$  Torr となるようにアルゴンガス流量およびオリフィスバルブを調整し、シャッタ72を閉じた状態でターゲット材70に高周波電力0.5 kWを5分間印加した。

次いで、真空チャンバ52内の圧力を保ったまま、供給電力を2kWの高周波電力としてシャッタ72を開いてスパッタリングを行い、厚さ0.2 μmのSi膜を中間層22として形成した。なお、Si膜の膜厚は、あらかじめ成膜速度を求めておき、所定の膜厚となる成膜時間を算出して、成膜時間で制御した。

#### 【0055】

次いで、回転部98によって発熱素子を第2スパッタリング手段58のターゲット材70（焼結グラファイト材）に向け、真空チャンバ52内の圧力が  $2.5 \times 10^{-3}$  Torr となるようにアルゴンガス流量およびオリフィスバルブを調整し、シャッタ78を閉じた状態でターゲット材70に直流電力0.5 kWを5分間印加した。

次いで、真空チャンバ52内の圧力を保ったまま、直流電力を5kWとしてシャッタ78を開いてスパッタリングを行って、厚さ2 μmのカーボン保護膜24を形成し、下層保護膜20、中間層22およびカーボン保護膜24の3層構成の保護膜を有するサーマルヘッド10を作製した。

なお、カーボン保護膜24の膜厚は、あらかじめ成膜速度を求めておき、所定の膜厚となる成膜時間を算出して、成膜時間で制御した。

#### 【0056】

##### 〈性能評価〉

得られたサーマルヘッド10のカーボン保護膜24の表面を光学顕微鏡で観察したところ、確認された欠陥の大きさは、すべて10 μm以下であった。

また、このサーマルヘッド10を用いて感熱記録材料にベタ画像を記録したところ、25000枚の記録を行った後でも、カーボン保護膜24の剥離等の損傷は認められなかった。

#### 【0057】

##### 〔比較例〕

カーボン保護膜24を成膜する前の真空チャンバ52内壁面の清掃を発塵量3

000個 $f t^3 / min$ の布を用いて行った以外、および布による清掃を行わずに真空掃除器によって吸い取り蚤を行った以外は、前記実施例と同様にして、下層保護膜20、中間層22およびカーボン保護膜24の3層構成の保護膜を有するサーマルヘッド10を作製した。

なお、実施例と同様に、排気掃除器によるパーティクル排出後の真空チャンバ52内部の0.5μmパーティクル量を測定したところ、5000個 $f t^3 / min$ の布を用いた例では5000個 $f t^3 / min$ 、真空掃除器によるパーティクル排除のみの例では8000個 $f t^3 / min$ であった。

#### 【0058】

得られたサーマルヘッド10のカーボン保護膜24を光学顕微鏡で観察したところ、最大で100μm程度の大きさの欠陥が確認された。

また、実施例と同様にして、感熱記録材料にベタ画像の記録を行ったところ、5000枚の記録を終了した時点で、25μm以上のサイズの欠陥部からカーボン保護膜24の剥離が確認された。

以上の結果より、本発明の効果は明らかである。

#### 【0059】

##### 【発明の効果】

以上、詳細に説明したように、本発明によれば、ピンホールやクラックの極めて少ない、高品位なカーボン膜を形成することができ、例えば、図示例のようなサーマルヘッドのカーボン保護膜の成膜に利用することにより、カーボン保護膜の剥離や割れのない、長期にわたって高い信頼性を發揮するサーマルヘッドを得ることができる。

##### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明を利用して作製されたサーマルヘッドの発熱素子の構成を示す概略図である。

【図2】 本発明を実施する成膜装置の一例の概念図である。

##### 【符号の説明】

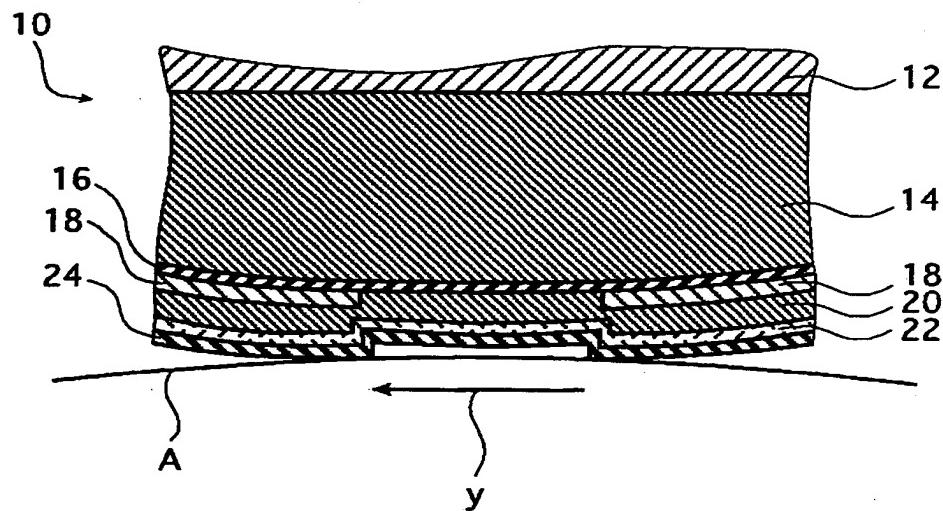
10 サーマルヘッド

12 基板

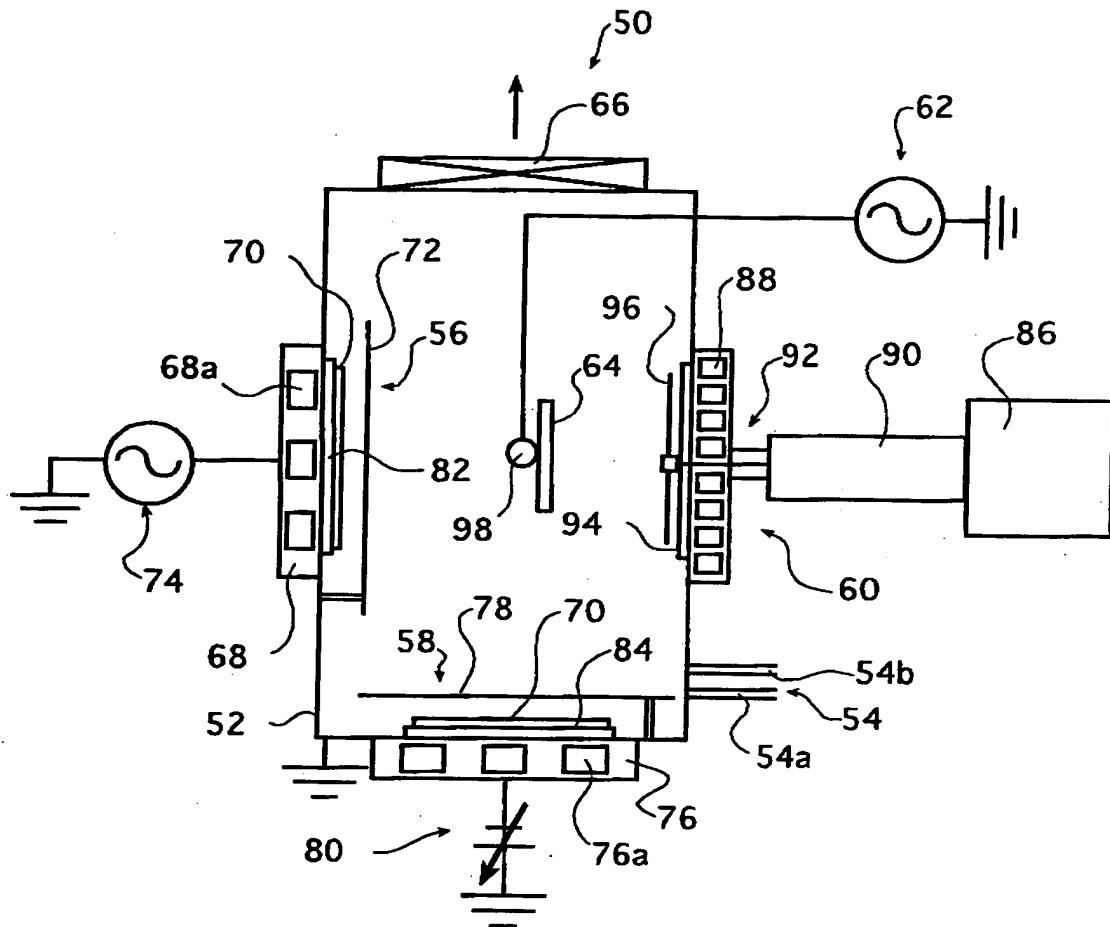
- 14 グレーズ層
- 16 発熱（抵抗）体
- 18 電極
- 20 下層保護膜
- 22 中間層
- 24 カーボン保護膜
- 50 成膜装置
- 52 真空チャンバ
- 54 ガス導入部
- 56 第1スパッタリング手段
- 58 第2スパッタリング手段
- 60 プラズマ発生手段
- 62 バイアス電源
- 64 基板ホルダ
- 66 真空排気手段
- 68, 76 カソード
- 70 ターゲット材
- 72, 78 シャッタ
- 74 R F 電源
- 80 直流電源
- 82, 84 バッキングプレート
- 86 マイクロ波電源
- 88 磁石
- 90 マイクロ波導波管
- 92 同軸変換器
- 94 誘電体板
- 96 放射状アンテナ
- 98 回転部
- A 感熱材料

【書類名】 図面

【図 1】



## 【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 気相成膜法によってカーボン膜を成膜するに際し、ピンホールやクラックの極めて少ない、高品位なカーボン膜を得ることができるカーボン膜の成膜方法を提供する。

【解決手段】 カーボン膜の成膜系内の $0.5 \mu\text{m}$ パーティクル量を1000個立方フィート/ $\text{min}$ 以下とした後に、成膜プロセスを開始することにより、前記課題を解決する。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [00005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地  
氏 名 富士写真フィルム株式会社